

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-212365

(43)Date of publication of application : 02.08.2000

(51)Int.Cl.

C08L 27/18
C08L 23/08
H01B 7/29
// (C08L 27/18
C08L 27:12)

(21)Application number : 11-020378

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 28.01.1999

(72)Inventor : FUNAKI ATSUSHI
SAKAI NAOKO**(54) FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER COMPOSITION****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluorine-containing copolymer composition that has excellent moldability with no adverse effect on the mechanical properties of the molded products.

SOLUTION: The objective copolymer composition comprises (A) an ethylene-tetrafluoroethylene copolymer with a melt viscosity of 5×10^3 – 1×10^5 poise at 297° C and (B) a fluorine-containing polymer with a melt viscosity of 1×10^5 – 5×10^6 poise at 297° C in an amount of 0.1–30 wt.% based on the copolymer (A).

BEST AVAILABLE COPY

• NOTICES •

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The fluorine polymer constituent with which the content of a fluorine-containing copolymer (B) is characterized by being 0.1 - 30 % of the weight to ethylene / tetrafluoroethylene copolymer (A) by the melt viscosity in 297 degrees C including the ethylene / tetrafluoroethylene copolymer (A) which is 5×10^3 P or more less than 1×10^5 P, and the fluorine polymer (B) whose melt viscosity in 297 degrees C is 1×10^5 P or more 5×10^6 P or less.

[Claim 2] The fluorine polymer constituent according to claim 1 whose fluorine polymers (B) are ethylene / tetrafluoroethylene copolymer.

[Translation done.]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_eje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2006/07/26

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About the fluorine polymer constituent which improved the moldability, even if it fabricates this invention at a detailed quick rate, it relates to the fluorine polymer constituent which can acquire a good appearance.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since ethylene / tetrafluoroethylene copolymer (henceforth ETFE) is polymeric materials excellent in thermal resistance, chemical resistance, solvent resistance, etc., it is used for various applications taking advantage of the description. Since especially melting shaping is possible, it is mostly used to a tube, a cable, a film, a pump case, lining, etc. using the various shaping approaches, such as extrusion molding, injection molding, compression molding, and powder coating.

[0003] Generally, in case extrusion molding of the resin in which melting shaping is possible is carried out, if a shaping rate is gathered beyond a certain value, concavo-convex surface deterioration will arise on the surface of a moldings. A shaping rate corresponds to the shear rate which starts resin at the time of shaping. That is, at the time of shaping, resin with the larger shear rate (critical shear rate) of the limitation which surface deterioration produces can gather a shaping rate, and the resin is excellent in a moldability. In order to gather a critical shear rate, there is the approach of lowering the polymerization degree of a polymer generally and making melt viscosity small, but when polymerization degree is lowered, there is a fault to which mechanical strength falls.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the fluorine-containing copolymer constituent which has the workability which was excellent, without reducing the mechanical strength of a moldings.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to attain said purpose, as a result of repeating research wholeheartedly, by making ETFE contain the fluorine-containing copolymer which has high melt viscosity, this invention persons find out that the fluorine polymer constituent which has the fabrication nature which was excellent, without reducing mechanical strength is obtained, and came to complete this invention based on the knowledge.

[0006] That is, the content of a fluorine-containing copolymer (B) offers [the ethylene / tetrafluoroethylene copolymer (A) whose melt viscosity / in / in this invention / 297 degrees C / is 5x103P or more less than 1x105P, and the melt viscosity in 297 degrees C] the fluorine polymer constituent characterized by being 0.1 - 30 % of the weight to ethylene / tetrafluoroethylene copolymer (A) including 1x105P or more the fluorine polymer it is [fluorine polymer] 5x106P or less (B). This invention offers the fluorine polymer constituent whose fluorine polymer (B) is ETFE in the above-mentioned fluorine polymer constituent.

[0007]

[Embodiment of the Invention] ETFE (A) has a polymerization unit based on ethylene, and a polymerization unit based on tetrafluoroethylene, as a suitable example, the mole ratios of the

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/07/26

or the biaxial kneading extruder mixed while especially the mixed approach is not limited, but ETFE (A) is fused and a fluorine polymer (B) is agitated there etc. is mentioned, the approach of mixing with a kneading extruder from simplicity is desirable.

[0016] ETFE before mixing (A) and especially the gestalt of a fluorine polymer (B) are not limited, either, but a pellet, a bead, powder, crumb, etc. are used. It is desirable to mix the fluorine polymer (B) of the shape of crumb of 1-5mm of mean diameters, as preferably [it is desirable and] as ETFE (A) of the shape of a bead of 1-3mm of mean diameters, to supply to a kneading extruder, and to carry out melting kneading triggered by the simplicity of manufacture. A bead corns the polymer obtained by solution polymerization, and is obtained. Crumb condenses the polymer obtained by the emulsion polymerization, washes, and is obtained.

[0017] The content of the fluorine polymer (B) in the fluorine polymer constituent of this invention is 0.1 - 30 % of the weight to ETFE (A), and is 1 - 20 % of the weight preferably. When there are too few contents, there is no effectiveness of improving a moldability, and if many [too], the melt viscosity of the whole mixture will go up too much, and a moldability falls.

[0018] In the range which does not spoil the engine performance, various additives, such as an additive of arbitration, may be blended with the fluorine polymer constituent of this invention according to the application of a bulking agent, a pigment, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, an antioxidant, and others. As a bulking agent, various bulking agents, such as minerals powder, a glass fiber, a carbon fiber, a metallic oxide, and carbon, are mentioned.

[0019] The fluorine polymer constituent of this invention can be fabricated by the various shaping approaches, such as transfer molding which uses extrusion molding, injection molding, compression molding, inflation molding, metal mold, etc. As a moldings obtained using the fluorine polymer constituent of this invention, a tube, a cable, a film, a pump case, etc. are mentioned, for example.

[0020]

[Example] Next, an example explains this invention concretely. In addition, these examples do not limit this invention at all. The test method in an example was performed by the following approach.

[0021] The capacity rate of flow Q1 (mm3/s) when extruding through an orifice with a bore [of 2.1mm] and a die length of 8mm by 7kg load is measured, and let the value of 405400 / Q1 be melt viscosity (poise), after holding a copolymer at 297 degrees C for 5 minutes using [melt viscosity] quantity-sized type flow tester (Shimadzu Make).

[0022] The capacity rate of flow Q2 (mm3/s) when extruding through an orifice with a bore [of 2.1mm] and a die length of 8mm by various loads is measured, and an extrusion-molding object is observed, and let the shear rate of the limitation which surface deterioration does not generate be a critical shear rate, after holding a copolymer at 325 degrees C for 5 minutes using a [critical shear rate] quantity-sized type flow tester (Shimadzu Make). A shear rate (1-/s) is called for from the value of capacity rate-of-flow Q2(mm3/s) x 1.10.

[0023] The front face of the strand obtained by performing extrusion molding in 150 (1-/s) in the [surface deterioration at time of shaping] shear rate was observed, and surface deterioration was evaluated.

[0024] [Tensile strength] ASTM It measured by the approach of D3159 publication. Press forming of the sheet with a thickness of 1.5mm was carried out, it was created, it pierced in the regular configuration, and the sample for tension tests was performed by part for speed-of-testing/ of 50mm.

[0025] (Example 1 of a polymerization) The reaction container made from stainless steel of 1.3L of content volume was deaerated, and 1050g CGIF2CF2CHCIF (henceforth HCFC225cb) of C6F14.314g, the tetrafluoroethylene of 5g CH2=CH-C4F9.160g, and 14g ethylene were prepared. Temperature was held at 66 degrees C, five cc of 1wt% C6F14 solutions of t-butylperoxy perphthalate was prepared as a polymerization initiator, and the reaction was made to start.

Tetrafluoroethylene and ethylene are introduced so that the gas presentation under reaction and in a system may be kept constant, and it is reaction pressure 16.0kg/cm2 It held.

[0026] When the amount of installation of tetrafluoroethylene and ethylene was set to a total of 100g, the reaction was terminated, the generated copolymer was corned, and the bead (mean

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/07/26

polymerization unit based on the polymerization unit / tetrafluoroethylene based on ethylene are 20 / 80 - 80/20, and the copolymer which contains 0.01 - ten-mol % to the sum total of these, the polymerization unit based on ethylene for the polymerization unit based on one or more copolymerizable vinyl monomers, and the polymerization unit based on tetrafluoroethylene if needed is mentioned.

[0008] As this vinyl monomer, fluoro alkyl vinyl ether, such as fluoro alkyl ethylene [such as CF2=CFR1 (a carbon number is the poly fluoro alkyl group of 1-8, and R1 is a perfluoroalkyl radical preferably), CF2=CHRF, CH2=CHRF, and CH2=CFR1], CF2=CFOR, and CF2=CF(CF2) nC(O) X (X is a hydrogen atom, a hydroxyl group, a halogen atom, or an alkoxy group), is illustrated.

[0009] At 297 degrees C, the melt viscosity of ETFE (A) is 5x103P or more less than 1x105P, and is 1x104P or more less than 5x104P preferably. It is ETFE if melt viscosity is too high. The melt viscosity of the constituent which added the fluorine-containing copolymer (B) to (A) also becomes high, and a moldability worsens. Moreover, it is ETFE if melt viscosity is too low. The melt viscosity of the constituent which added the fluorine-containing copolymer (B) also becomes small, and mechanical strength falls to (A).

[0010] It adds for moldability amelioration, and the melt viscosity is 1x105P or more 5x106P or less at 297 degrees C, and a fluorine-containing copolymer (B) is 5x105P or more 2x106P or less preferably. If viscosity is too high, mixing to ETFE (A) is difficult, and when viscosity is too low, moldability amelioration has little effectiveness. ETFE, a propylene / tetrafluoroethylene copolymer, etc. are mentioned as a desirable example of a fluorine-containing copolymer (B).

[0011] ETFE as a fluorine-containing copolymer (B) It is what has a polymerization unit based on ethylene, and a polymerization unit based on tetrafluoroethylene. As a suitable example The mole ratios of the polymerization unit based on the polymerization unit / tetrafluoroethylene based on ethylene are 20 / 80 - 80/20. The copolymer which contains 0.01-20-mol % to the sum total of these, the polymerization unit based on ethylene for the polymerization unit based on one or more copolymerizable vinyl monomers, and the polymerization unit based on tetrafluoroethylene if needed is mentioned.

[0012] The propylene / tetrafluoroethylene copolymer as a fluorine-containing copolymer (B) It is what has a polymerization unit based on a propylene, and a polymerization unit based on tetrafluoroethylene. As a suitable example The mole ratios of the polymerization unit based on the polymerization unit / tetrafluoroethylene based on a propylene are 20 / 80 - 80/20. The copolymer which contains 0.01-20-mol % to the sum total of these, the polymerization unit based on a propylene for the polymerization unit based on a copolymerizable vinyl monomer, and the polymerization unit based on tetrafluoroethylene if needed is mentioned. As a fluorine-containing copolymer (B), ETFE (it is called the following and ETFE (B)) is desirable.

[0013] As the above-mentioned copolymerizable vinyl monomer Olefins, such as vinylidene fluoride and hexafluoropropylene, CF2=CFR1. Fluoro alkyl ethylene, such as CF2=CHRF, CH2=CHRF, and CH2=CFR1 CF2=CFOR and CF2=CF(CF2) nC(O) X (X — a hydrogen atom —) Fluoro alkyl vinyl ether, such as a hydroxyl group, a halogen atom, or an ARUKOKIRU radical Vinyl ether, such as acrylic ester, such as carboxylic-acid vinyl ester, such as vinyl acetate, a methyl acrylate, and methacrylic acid methyl, methacrylic ester, and the methyl vinyl ether, is illustrated.

[0014] In ETFE (A) of this invention, and manufacture of a fluorine polymer (B), especially a polymerization method is not limited but can be performed by various approaches, such as an emulsion polymerization, a suspension polymerization, and solution polymerization. The copolymer which has the target melt viscosity is obtained by adjusting adjusting the concentration of the chain transfer agent used for a polymerization, and the polymerization pressure force. As a chain transfer agent, halogenated hydrocarbon, such as alcohols, such as hydrocarbons, such as a hexane and a cyclohexane, a methanol, and ethanol, trichlorofluoromethane, and dichloropentafluoropropane, is mentioned.

[0015] The fluorine polymer constituent of this invention is obtained by usually mixing ETFE (A) and ** FUTSU extrusion-molding ***** (B). Although the approach of supplying ETFE (A) and a fluorine polymer (B) to coincidence, and kneading them to the approach, the monopodum,

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/07/26

particle diameter: 2.5mm) with a white [ETFE] of 106g (a1) was obtained.

[0027] The presentation of this copolymer was 1.0 mol % of 48.5 mol % and CH2of polymerization units based on 50.5 mol % and ethylene of polymerization units based on tetrafluoroethylene =CH-C4F polymerization units based on 9, melt viscosity was 4.18x104P, and the critical shear rate was 143 (1-/s).

[0028] (Example 2 of a polymerization) Except teaching 1310g and 55g of HCFC225cb(s) for C6F14, and preparing 1.7 cc of 1wt% C6F14 solutions of t-butylperoxy perphthalate as a polymerization initiator, like the example 1 of a polymerization, the polymerization was performed, it corned and the white ETFE of 111g (b1) (mean particle diameter: 2.5mm) was obtained. The presentation of this copolymer was 1.0 mol % of 48.5 mol % and CH2of polymerization units based on 50.4 mol % and ethylene of polymerization units based on tetrafluoroethylene =CH-C4F polymerization units based on 9, and melt viscosity was 1.62x106P.

[0029] (Example 3 of a polymerization) Except teaching 1080g and 303g of HCFC225cb(s) for C6F14, like the example 1 of a polymerization, the polymerization was performed, it corned and the white ETFE of 105g (a2) (mean particle diameter: 2.5mm) was obtained. The presentation of this copolymer was 1.0 mol % of 48.5 mol % and CH2of polymerization units based on 50.5 mol % and ethylene of polymerization units based on tetrafluoroethylene =CH-C4F polymerization units based on 9, melt viscosity was 4.51x104P, and the critical shear rate was 140 (1-/s).

[0030] [Example 1] Melting mixing of the bead (mean diameter: 2.5mm) of ETFE (a1) and the bead (mean diameter: 2.5mm) of ETFE (b1) was carried out at 300 degrees C with the extruder with 95/5 (weight ratio) of a rate for 5 minutes, and the pellet (die length of about 3mm) of a fluorine polymer constituent was obtained. This pellet was used and each property was measured.

[0031] [Example 2] the bead of ETFE (a1), and the bead of ETFE (b1) — 90/10 (weight ratio) of mixing — each property was measured like Example 1 except carrying out comparatively.

[0032] Only the bead of ETFE (a1) which carried out the polymerization in the example 1 of the [Example 3 (example of comparison)] polymerization used **, and measured each property.

[0033] Only the bead of ETFE (b1) which carried out the polymerization in the example 2 of the [Example 4 (example of comparison)] polymerization used **, and measured each property. Melt viscosity could be too large to measure a critical shear rate but, and the sample for tension tests was not able to be fabricated.

[0034] Only the bead of ETFE (a2) which carried out the polymerization in the example 3 of the [Example 5 (example of comparison)] polymerization used **, and measured each property.

[0035]

[Table 1]

	例1	例2	例3	例4	例5
原料 (g)	105	105	105	105	105
原料 (g)	174	210	163	102	140
原料 (g)	21	21	21	21	21
原料 (g)	54	55	54	54	52

[0036]

[Effect of the Invention] The moldability is improved without the mechanical characteristic of a moldings falling, and the fluorine-containing copolymer constituent of this invention fits shaping of a wire covering and a tube.

[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/07/26

FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER COMPOSITION

Publication number: JP2000212365
Publication date: 2000-08-02
Inventor: FUNAKI ATSUSHI; SAKAI NAOKO
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- international: C08L23/08; C08L27/18; H01B7/29; C08L23/00;
C08L27/00; H01B7/17; (IPC1-7): C08L27/18;
C08L23/08; H01B7/29; C08L27/18; C08L27/12
- european:
Application number: JP19990020378 19990128
Priority number(s): JP19990020378 19990128

Report a data error here

Abstract of JP2000212365

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluorine-containing copolymer composition that has excellent moldability with no adverse effect on the mechanical properties of the molded products. **SOLUTION:** The objective copolymer composition comprises (A) an ethylene- tetrafluoroethylene copolymer with a melt viscosity of 5×10^3 - 1×10^5 poise at 297 deg.C and (B) a fluorine-containing polymer with a melt viscosity of 1×10^5 - 5×10^6 poise at 297 deg.C in an amount of 0.1-30 wt.% based on the copolymer (A).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-212365

(P2000-212365A)

(43) 公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーム(参考)
C 0 8 L 27/18		C 0 8 L 27/18	4 J 0 0 2
	23/08		5 G 3 1 5
H 0 1 B 7/29		H 0 1 B 7/34	A
// (C 0 8 L 27/18			
27:12)			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平11-20378	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成11年1月28日(1999.1.28)	(72) 発明者	船木 篤 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式 会社内
		(72) 発明者	酒井 直子 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式 会社内
		Fターム(参考)	4J002 BB101 BB102 BD151 BD152 FD010 GQ01 5G315 CA02 CB02 CC08 CD07

(54) 【発明の名称】 含フッ素共重合体組成物

(57) 【要約】

【課題】成形物の機械特性が低下することなく、優れた成形性を有する含フッ素共重合体組成物を提供する。

【解決手段】297℃における熔融粘度が 5×10^3 ポアズ以上 1×10^4 ポアズ未満であるエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体(A)と、297℃における熔融粘度が 1×10^3 ポアズ以上 5×10^3 ポアズ以下である含フッ素重合体(B)を、共重合体(A)に対し0.1~30重量%含有させる。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】297℃における熔融粘度が 5×10^3 ポアズ以上 1×10^4 ポアズ未満であるエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体(A)と、297℃における熔融粘度が 1×10^3 ポアズ以上 5×10^3 ポアズ以下である含フッ素重合体(B)とを含み、含フッ素共重合体(B)の含有量がエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体(A)に対し0.1~30重量%であることを特徴とする含フッ素重合体組成物。

【請求項2】含フッ素重合体(B)がエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体である請求項1に記載の含フッ素重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は成形性を改良した含フッ素重合体組成物に関し、詳しくは速い速度で成形しても良好な外観を得ることのできる含フッ素重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体(以下、ETFEという)は耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性等が優れた高分子材料であることから、その特徴を生かして種々の用途に用いられている。特に熔融成形が可能であるため押出成形、射出成形、圧縮成形、粉体塗装などの種々の成形方法を利用して、チューブ、被覆電線、フィルム、ポンプケーシング、ライニングなどに多く用いられている。

【0003】一般に、熔融成形可能な樹脂を押出成形する際、成形速度をある値以上に上げると成形物の表面に凹凸の肌荒れが生じる。成形速度は、成形時に樹脂にかかる剪断速度に対応する。すなわち、成形時に肌荒れが生じる限界の剪断速度(臨界剪断速度)が大きい樹脂ほど成形速度を上げることができ、その樹脂は成形性が優れる。臨界剪断速度を上げるためには、一般的に重合体の重合度を下げて熔融粘度を小さくする方法があるが、重合度を下げると機械強度が低下する欠点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、成形物の機械強度を低下させることなく優れた加工性を有する含フッ素共重合体組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ETFEに高い熔融粘度を有する含フッ素共重合体を含有させることにより、機械強度を低下させることなく優れた成形加工性を有する含フッ素重合体組成物が得られることを見だし、その知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

【0006】すなわち、本発明は、297℃における熔融粘度が 5×10^3 ポアズ以上 1×10^4 ポアズ未満であ

るエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体(A)と、297℃における熔融粘度が 1×10^3 ポアズ以上 5×10^3 ポアズ以下である含フッ素重合体(B)とを含み、含フッ素共重合体(B)の含有量がエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体(A)に対し0.1~30重量%であることを特徴とする含フッ素重合体組成物を提供する。本発明は、上記含フッ素重合体組成物において、含フッ素重合体(B)がETFEである含フッ素重合体組成物を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】ETFE(A)は、エチレンに基づく重合単位とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位を有するものであり、好適な具体例としては、エチレンに基づく重合単位/テトラフルオロエチレンに基づく重合単位のモル比が20/80~80/20であり、必要に応じてこれらと共重合可能な一つ以上のビニルモノマーに基づく重合単位をエチレンに基づく重合単位とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位の合計に対して0.01~10モル%を含む共重合体が挙げられる。

【0008】かかるビニルモノマーとしては $CF_2=CFR'$ (R' は炭素数が1~8のポリフルオロアルキル基であり、好ましくはパーフルオロアルキル基である)、 $CF_2=CHR'$ 、 $CH_2=CHR'$ 、 $CH_2=CFR'$ などのフルオロアルキルエチレン類、 $CF_2=CFOR'$ 、 $CF_2=CFO(CF_2)$ 、 $C(O)X$ (X は水素原子、水酸基、ハロゲン原子、またはアルコキシ基)などのフルオロアルキルビニルエーテル類などが例示される。

【0009】ETFE(A)の熔融粘度は、297℃で 5×10^3 ポアズ以上 1×10^4 ポアズ未満であり、好ましくは 1×10^3 ポアズ以上 5×10^3 ポアズ未満である。熔融粘度が高すぎるとETFE(A)に含フッ素共重合体(B)を添加した組成物の熔融粘度も高くなり、成形性が悪くなる。また熔融粘度が低すぎるとETFE(A)に含フッ素共重合体(B)を添加した組成物の熔融粘度も小さくなり機械強度が低下する。

【0010】含フッ素共重合体(B)は成形性改良のために添加するものであり、その熔融粘度は297℃で 1×10^3 ポアズ以上 5×10^3 ポアズ以下であり、好ましくは 5×10^3 ポアズ以上 2×10^4 ポアズ以下である。粘度が高すぎるとETFE(A)への混合が困難であり、粘度が低すぎると成形性改良に効果が少ない。含フッ素共重合体(B)の好ましい例としては、ETFE、プロピレン/テトラフルオロエチレン共重合体などが挙げられる。

【0011】含フッ素共重合体(B)としてのETFEは、エチレンに基づく重合単位とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位を有するものであり、好適な具体例としては、エチレンに基づく重合単位/テトラフルオロエチレンに基づく重合単位のモル比が20/80~80/20であり、必要に応じてこれらと共重合可能な一つ以

上のビニルモノマーに基づく重合単位をエチレンに基づく重合単位とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位の合計に対して0.01~20モル%を含む共重合体が挙げられる。

【0012】含フッ素共重合体(B)としてのプロピレン/テトラフルオロエチレン共重合体は、プロピレンに基づく重合単位とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位を有するものであり、好適な具体例としては、プロピレンに基づく重合単位/テトラフルオロエチレンに基づく重合単位のモル比が20/80~80/20であり、必要に応じてこれらと共重合可能なビニルモノマーに基づく重合単位をプロピレンに基づく重合単位とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位の合計に対して0.01~20モル%を含む共重合体が挙げられる。含フッ素共重合体(B)としては、ETFE(以下、ETFE(B))というが好ましい。

【0013】上記の共重合可能なビニルモノマーとしては、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン等のオレフィン類、 $CF_2=CFR'$ 、 $CF_2=CHR'$ 、 $CH_2=CHR'$ 、 $CH_2=CFR'$ などのフルオロアルキルエチレン類、 $CF_2=CFOR'$ 、 $CF_2=CFO(CF_2)$ 、 $C(O)X$ (Xは水素原子、水酸基、ハロゲン原子、またはアルキル基)などのフルオロアルキルビニルエーテル類、酢酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類、アクリル酸メチル、メタアクリル酸メチルなどのアクリル酸エステル類やメタアクリル酸エステル類、メチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類などが例示される。

【0014】本発明のETFE(A)および含フッ素重合体(B)の製造にあたり、重合方法は特に限定されず、乳重合、懸濁重合、溶液重合など種々の方法で行うことができる。目的とする溶融粘度を有する共重合体は、重合に用いる連鎖移動剤の濃度を調節することや重合圧力を調節することにより得られる。連鎖移動剤としてはヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素類、メタノール、エタノールなどのアルコール類、トリクロロフルオロメタン、ジクロロペンタフルオロプロパンなどのハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。

【0015】本発明の含フッ素重合体組成物は、通常ETFE(A)と含フッ素押出成形素重合体(B)を混合することにより得られる。その混合方法は特に限定されず、ETFE(A)を溶融し、そこに含フッ素重合体(B)を攪拌しながら混合していく方法、単軸または2軸の混練押出機にETFE(A)と含フッ素重合体(B)を同時に供給し混練する方法などが挙げられるが、簡便さから混練押出機により混合する方法が好ましい。

【0016】混合前のETFE(A)および含フッ素重合体(B)の形態も特に限定されず、ペレット、ビーズ、粉末、クラム等が用いられる。製造の簡便さから、

好ましくは平均粒径1~3mmのビーズ状のETFE

(A)と好ましくは平均粒径1~5mmのクラム状の含フッ素重合体(B)を混合し、混練押出機に投入し溶融混練することが好ましい。ビーズは溶液重合で得られる重合体を造粒して得られる。クラムは乳重合で得られる重合体を凝集、洗浄して得られる。

【0017】本発明の含フッ素重合体組成物における含フッ素重合体(B)の含有量は、ETFE(A)に対して0.1~30重量%であり、好ましくは1~20重量%である。含有量が少なすぎると成形性を改良する効果がなく、また多すぎると混合物全体の溶融粘度が上昇しすぎ、成形性が低下する。

【0018】本発明の含フッ素重合体組成物には、その性能を損なわない範囲において、充填剤、顔料、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、その他の用途に応じて任意の添加剤などの各種添加剤を配合してもよい。充填剤としては、無機質粉末、ガラス繊維、炭素繊維、金属酸化物、カーボンなどの種々の充填剤が挙げられる。

【0019】本発明の含フッ素重合体組成物は、押出成形、射出成形、圧縮成形、インフレーション成形、金型などを用いるトランスファー成形などの種々の成形方法により成形できる。本発明の含フッ素重合体組成物を使用して得られる成形物としては、たとえばチューブ、被覆電線、フィルム、ポンプケーシングなどが挙げられる。

【0020】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、これらの例は本発明を何ら限定するものでない。実施例における試験方法は下記の方法により行った。

【0021】[溶融粘度]高化式フローテスター(株式会社島津製作所製)を用いて、共重合体を297℃で5分保持した後、7kg荷重で内径2.1mm、長さ8mmのオリフィスを通して押出したときの容量流速 Q_1 (m^3/s)を測定し、 $405400/Q_1$ の値を溶融粘度(ポアズ)とする。

【0022】[臨界剪断速度]高化式フローテスター(株式会社島津製作所製)を用いて、共重合体を325℃で5分保持した後、種々の荷重で内径2.1mm、長さ8mmのオリフィスを通して押出したときの容量流速 Q_2 (mm^3/s)を測定し、また押出成形物を観察し、肌荒れの発生しない限界の剪断速度を臨界剪断速度とする。剪断速度($1/s$)は容量流速 Q_2 (mm^3/s) $\times 1.10$ の値より求められる。

【0023】[成形時の肌荒れ]剪断速度を150($1/s$)にて押出成形を行い、得られたストランドの表面を観察し、肌荒れを評価した。

【0024】[引張強度]ASTM D3159記載の方法により測定した。厚み1.5mmのシートをプレス成形して作成し、規定の形状に打ち抜き引張試験用サン

ブルを引張速度50mm/分で行った。

【0025】(重合例1)内容積1.3リットルのステンレス製反応容器を脱気し、1050gの C_6F_{14} 、314gの $CClF_2$ 、 CF_2CHClF (以下、 $HCFC225cb$ という)、5gの $CH_2=CH-C_4F_9$ 、160gのテトラフルオロエチレン、14gのエチレンを仕込んだ。温度を66℃に保持して、重合開始剤としてt-ブチルパーオキシビバレートの1wt% C_6F_{14} 溶液を5cc仕込み、反応を開始させた。反応中、系内のガス組成を一定に保つようにテトラフルオロエチレンとエチレンを導入し、反応圧力を16.0kg/cm²に保持した。

【0026】テトラフルオロエチレンとエチレンの導入量が合計100gになった時点で反応を終了させ、生成した共重合体を造粒して106gの白色ETFE(a1)のビーズ(平均粒径:2.5mm)を得た。

【0027】該共重合体の組成は、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位50.5モル%、エチレンに基づく重合単位48.5モル%、 $CH_2=CH-C_4F_9$ に基づく重合単位1.0モル%であり、熔融粘度は4.18×10⁴ポアズ、臨界剪断速度は143(1/s)であった。

【0028】(重合例2) C_6F_{14} を1310g、 $HCFC225cb$ を55g仕込み、重合開始剤としてt-ブチルパーオキシビバレートの1wt% C_6F_{14} 溶液を1.7cc仕込む以外は重合例1と同様に重合を行い、造粒して111gの白色ETFE(b1)(平均粒径:2.5mm)を得た。該共重合体の組成はテトラフルオロエチレンに基づく重合単位50.4モル%、エチレンに基づく重合単位48.6モル%、 $CH_2=CH-C_4F_9$ に基づく重合単位1.0モル%であり、熔融粘度は

*1.62×10⁴ポアズであった。

【0029】(重合例3) C_6F_{14} を1060g、 $HCFC225cb$ を303g仕込む以外は重合例1と同様に重合を行い、造粒して105gの白色ETFE(a2)(平均粒径:2.5mm)を得た。該共重合体の組成はテトラフルオロエチレンに基づく重合単位50.5モル%、エチレンに基づく重合単位48.5モル%、 $CH_2=CH-C_4F_9$ に基づく重合単位1.0モル%であり、熔融粘度は4.51×10⁴ポアズ、臨界剪断速度は140(1/s)であった。

【0030】[例1]ETFE(a1)のビーズ(平均粒径:2.5mm)とETFE(b1)のビーズ(平均粒径:2.5mm)を95/5(重量比)の割合で押出機により300℃で5分熔融混合し、含フッ素重合体組成物のペレット(長さ約3mm)を得た。このペレットを使用して、各特性を測定した。

【0031】[例2]ETFE(a1)のビーズとETFE(b1)のビーズを90/10(重量比)の混合割合とする以外例1と同様にして各特性を測定した。

【0032】[例3(比較例)]重合例1で重合したETFE(a1)のビーズのみを使用して、各特性を測定した。

【0033】[例4(比較例)]重合例2で重合したETFE(b1)のビーズのみを使用して、各特性を測定した。熔融粘度が大きすぎて、臨界剪断速度が測定できず、また引張試験用サンプルは成形できなかった。

【0034】[例5(比較例)]重合例3で重合したETFE(a2)のビーズのみを使用して、各特性を測定した。

【0035】

【表1】

	例1	例2	例3	例4	例5
熔融粘度(×10 ⁴ ポアズ)	4.25	4.48	4.18	162	4.51
臨界剪断速度	174	210	143	測定不可	140
成形時の肌荒れ	なし	なし	あり	あり	あり
引張強度(MPa)	54	55	54	成形できず	52

【0036】

【発明の効果】本発明の含フッ素共重合体組成物は、成

形物の機械特性が低下することなく成形性が改良されており、電線被覆やチューブの成形に適している。